

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-327146

(P2002-327146A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード\* (参考)

C 0 9 D 175/04

C 0 9 D 175/04

4 F 1 0 0

B 3 2 B 27/40

B 3 2 B 27/40

4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-136492(P2001-136492)

(22) 出願日 平成13年5月7日(2001.5.7)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 並木 光治

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(72) 発明者 中島 正雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(74) 代理人 100102141

弁理士 的場 基憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリルウレタン塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 部品形状への賦形性を損なうことなく、十分な耐薬品性と耐傷付き性とを両立させた透明なハードコート層を樹脂成形品の表面に形成することができる二液型のアクリルウレタン塗料組成物と、このような塗料組成物を適用した樹脂製自動車用内外装部材および塗装代替フィルムを提供する。

【解決手段】 非プロトン性有機溶媒と、アクリルポリオールと、2官能以上のイソシアネート基を有するプレポリマーに、可視光線波長よりも小さい、5～300nm径を有し、水酸基の疎水基への置換率が15%以上の疎水性シリカ微粒子を配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非プロトン性有機溶媒に溶解したアクリルポリオールと、2官能以上のソシアネート基を有するプレポリマーからなる二液型のアクリルウレタン塗料組成物であって、5～300nm径の疎水性シリカ微粒子が分散しており、該シリカ微粒子の表面に存在する水酸基の疎水基への置換率が15%以上であることを特徴とするアクリルウレタン塗料組成物。

【請求項 2】 アクリルウレタン樹脂の固形分100重量部に対する疎水性シリカ微粒子の添加量が2～50重量部であることを特徴とする請求項1記載のアクリルウレタン塗料組成物。

【請求項 3】 非プロトン性有機溶媒がケトン系、カルボン酸エステル系、アミド系、エーテル系溶媒、トルエンおよびキシレンのうちから選ばれる少なくとも1種の溶媒であることを特徴とする請求項1または2記載のアクリルウレタン塗料組成物。

【請求項 4】 脂肪族イソシアネートまたは脂環式イソシアネートとポリオールとを反応せしめ、未反応の脂肪族イソシアネートまたは脂環式イソシアネートを実質的に除去して得られる2官能以上のイソシアネート基を有するプレポリマーと、ガラス転移温度が30～100℃であり、かつ樹脂基準で10～200mg KOH/gの水酸基価を有するアクリルポリオールをNCO/OH当量比が0.5～2.0の割合となるように配合してなることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のアクリルウレタン塗料組成物。

【請求項 5】 請求項1ないし4のいずれかに記載のアクリルウレタン塗料組成物による塗膜を樹脂製部材の表面に積層してなることを特徴とする自動車用内外装部材。

【請求項 6】 ハードコート層、クリア層、着色層および基材層が順次積層されてなる複合フィルムであって、前記ハードコート層が請求項1ないし4のいずれかに記載のアクリルウレタン塗料組成物による塗膜であることを特徴とする塗装代替フィルム。

【請求項 7】 ハードコート層、着色層および基材層が順次積層されてなる複合フィルムであって、前記ハードコート層が請求項1ないし4のいずれかに記載のアクリルウレタン塗料組成物による塗膜であることを特徴とする塗装代替フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリルウレタン塗料組成物に係わり、さらに詳しくは樹脂成形品表面に対する密着性に優れ、しかも伸展性を有し部品形状への賦形性がよく、透明性、耐傷付き性、耐薬品性、耐候性に優れた透明なハードコート層を形成する二液型のアクリルウレタン塗料組成物と、このようなアクリルウレタン塗料組成物を適用した部品やフィルムに関するするも

のである。

## 【0002】

【従来の技術】例えば、バンパーやサイドモールなどのプラスチック製自動車外装部品は、大半が射出成形によって成形されるが、意匠性、耐擦傷性といった観点から、ほとんどの場合アクリル変性メラミン系あるいはアクリル変性イソシアネート系の熱硬化性樹脂塗料を成形品にスプレー塗装したのち、焼き付けによって架橋させる方法により塗装が施されている。すなわち、わざわざ塗装設備と乾燥設備を用いて、プラスチック射出成形品に塗料を塗布したのち乾燥させるという多くの工程を必要とするため、多くの費用がかかるという問題があった。さらに乾燥時に揮発性の有機溶剤が排出されるという作業環境衛生や環境保護上の問題についても考慮する必要があった。

【0003】近年、このような問題を解決あるいは軽減するために、種々の方法が検討されている。例えば特表平2-503077号公報には、クリア層（透明層）、着色層、およびバックアップシート（基材層）から構成される複合シートを予備成形した後、これをあらかじめ金型に挿入しておき、合成樹脂を成形して一体化し、着色成形品を得る方法が提案されている。

【0004】さらに、クリア層、着色層、および基材層が順次積層されてなる複合フィルムであって、クリア層と着色層が熱可塑性アクリル系の樹脂、基材層がポリオレフィン系樹脂からなり、射出成形後の外観に優れるアクリル系塗装代替フィルムに関する出願がなされている（特開平11-207896、特開平11-207898、特開平11-207899）。また、熱可塑性アクリル系の樹脂は、一般に透明性、表面光沢、耐候性などに優れていることから、当該アクリル系樹脂成形体のヘッドランプ、テールランプ、グレージングといった車両外装品などへの用途開発が検討されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記複合シートは、一般に予備成形における加熱処理の段階において、サメハダ現象と呼ばれる表面凹凸の発生による外観不良が発生しやすく、この現象は射出成形後においても解消せず、その結果として像鮮度の高い成形品を得ることができないという問題点がある。

【0006】また、アクリル系塗装代替フィルムについては、部品形状への賦形性は良好であるものの、表面硬度が低く、耐擦傷性が不十分であるばかりでなく、耐薬品性も不十分である。

【0007】さらに、アクリル系樹脂成形体は、その表面の耐擦傷性が不足しているため、砂塵などの接触や衝突によって表面が損傷を受けやすく、美観や透明性を活かした本来の機能が損なわれ、その商品価値を著しく低下させたり、短時間で使用不能となったりするため、表面の耐擦傷性を改善することが強く要求されている。な

お、アクリル系樹脂成形体の表面に二液型のアクリルウレタン樹脂を塗布し、熱硬化させることによって耐擦傷性を向上させる手法が用いられているが、架橋密度を大きくすることによって塗膜の硬度を上げて耐擦傷性を向上させると、塗膜の伸展性が不十分で部品形状への賦形性が悪くなり、架橋密度を小さくして賦形性を向上させると、塗膜の硬度が不足して耐擦傷性が劣化するという問題がある。

【0008】さらにまた、特開平09-202706号公報、特開平11-043645号公報、特開平11-228719号公報には、表面に二液型ポリウレタン樹脂を塗布し、熱硬化させることによって、伸展性があって部品形状への賦形性に優れたハードコーティングがなされたアクリル系樹脂成形体が提案されているが、耐薬品性は向上しているものの、表面硬度が低く耐擦傷性が不十分であるという問題点があり、このような問題の解消が自動車用外装部品など、従来の樹脂製部材における課題となっていた。

【0009】

【発明の目的】本発明は、従来の樹脂製部材における上記課題に鑑みてなされたものであって、部品形状への賦形性を損なうことなく、十分な耐薬品性と耐傷付き性（耐擦傷性）とを両立させた透明なハードコート層を樹脂成形品の表面に形成することができる二液型のアクリルウレタン塗料組成物と、このような塗料組成物を適用した樹脂製自動車用内外装部材および塗装代替フィルムを提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的の達成に向けて、溶媒分散型シリカ微粒子を補強材として添加した多くの種類の系について鋭意検討した結果、

① 非プロトン性有機溶媒を用いることにより、溶媒とイソシアネート基との反応が抑制され、硬化反応が阻害されないために、良好な塗膜物性を備えた硬化塗膜が得られること、

② シリカ粒子表面の水酸基の疎水基への置換率がある一定値以上であることにより、シリカ微粒子の均一分散が維持されることから、透明性が保持され、同時にイソシアネート基とアクリルポリオールとの硬化反応が阻害されないため、良好な補強効果が得られること、

③ シリカ微粒子の粒径が可視光線波長以下のある範囲内であることにより、可視光線以下であって、しかも分散性も良好であるため透明性が維持され、同時にイソシアネート基とアクリルポリオールとの硬化反応が阻害されず、マトリックス補強の最適粒径であるため、良好な塗膜物性を備えた硬化塗膜が得られること、を見出すに至った。

【0011】本発明は、上記知見に基づくものであって、本発明に係わるアクリルウレタン塗料組成物は、非プロトン性有機溶媒に溶解したアクリルポリオールと、

2官能以上のソシアネート基を有するプレポリマーからなる二液型のアクリルウレタン塗料組成物であって、5～300nm径の疎水性シリカ微粒子が分散しており、該シリカ微粒子の表面に存在する水酸基の疎水基への置換率が15%以上である構成としたことを特徴としており、アクリルウレタン塗料組成物におけるこのような構成を前述した従来の課題を解決するための手段としている。

【0012】本発明に係わるアクリルウレタン塗料組成物の好適形態としては、アクリルウレタン樹脂の固形分100重量部に対する疎水性シリカ微粒子の添加量が2～50重量部であることを特徴とし、同じく好適形態としては、前記非プロトン性有機溶媒がケトン系、カルボン酸エステル系、アミド系、エーテル系溶媒、トルエンおよびキシレンのうちの少なくとも1種である構成とし、さらに好適な実施形態としては、脂肪族イソシアネートまたは脂環式イソシアネートとポリオールとを反応せしめ、未反応の脂肪族イソシアネートまたは脂環式イソシアネートを実質的に除去して得られる2官能以上のイソシアネート基を有するプレポリマーと、ガラス転移温度が30～100℃であり、かつ樹脂基準で10～200mg KOH/gの水酸基価を有するアクリルポリオールをNCO/OH当量比が0.5～2.0の割合となるように配合してなる構成としたことを特徴としている。

【0013】本発明に係わる自動車用内外装材は、上記アクリルウレタン塗料組成物による塗膜を樹脂製部材の表面に積層してなることを特徴とし、本発明に係わる塗装代替フィルムは、ハードコート層とクリア層と着色層と基材層、あるいはハードコート層と着色層と基材層が順次積層されてなる複合フィルムであって、前記ハードコート層が上記アクリルウレタン塗料組成物による塗膜であることを特徴としている。

【0014】

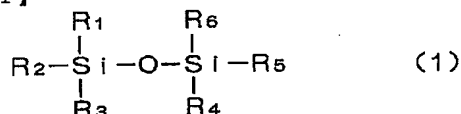
【発明の実施の形態】本発明に係わるアクリルウレタン塗料組成物においては、非プロトン性有機溶媒を用いているので、溶媒とイソシアネート基との反応が抑制され、硬化が促進されて塗膜性能が向上すると共に、可視光線波長より小さい5～300nmの粒径であって、その表面の水酸基の疎水基への置換率が15%以上のシリカ微粒子を補強材として使用しているもので、疎水性が付与されて非プロトン性有機溶媒の使用が可能となり、該有機溶媒中での分散が安定になって、透明性が保たれ、良好な補強効果が得られることになる。

【0015】このとき、疎水性シリカ微粒子の径が5nmよりも小さいと、分散が不安定で、凝集して透明性が損なわれる恐れがあり、逆に300nmよりも大きいと、可視光線波長よりも大きくなるので透明性が損なわれ、また、マトリックスの補強効果も小さなものとなる。また、該シリカ微粒子表面に存在する水酸基のうち

の疎水基への置換率が15%に満たないと、シリカ微粒子の疎水性が十分でなくなり、非プロトン性有機溶媒中における分散性が悪くなり、良好な補強効果も得られなくなる。

【0016】疎水性シリカ微粒子の疎水化は、ジシロキサン化合物および/またはモノアルコキシシラン化合物によりシリル化したものである。本発明で用いるシリル化剤としてのジシロキサン化合物は、一般式(1)

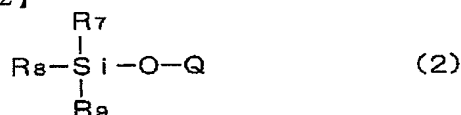
【化1】



で表される。なお、式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  および  $\text{R}_6$  は、それぞれ独立して炭素数1~20のアルキル基およびフェニル基から選ばれた1種の置換基で任意に置換されていてよい。このジシロキサン化合物は、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジブチルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、3-グリシドキシプロピルペンタメチルジシロキサン、などが挙げられる。特に、ヘキサメチルジシロキサンが好ましい。

【0017】そして、シリル化剤としてのモノアルコキシシラン化合物は、一般式(2)

【化2】



で表される。なお、式中、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$  および  $\text{R}_9$  は、それぞれ独立して炭素数1~20のアルキル基およびフェニル基から選ばれた1種の置換基で任意に置換されていてよい。 $\text{Q}$ は炭素数1~3のアルキル基からなる群から選ばれた1種の置換基で任意に置換されていてよい。このモノアルコキシシラン化合物は、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルプロポキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、クロロプロピルジメチルメトキシシラン、などが挙げられる。特に、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシランおよびトリメチルプロポキシシランが好ましい。

【0018】これらのシリル化剤は、単独で用いても、2種類以上のものを併用してもよい。無機粒子の表面処理にしばしば用いられているトリアルコキシシラン化合物は、結合基を3つ持つことから反応性が高い反面、自己縮合や粒子間の縮合を引き起こし、分散性の良好なゾルを得るのが困難である。また、アルコキシ基から生じた未結合のシラノール基も多く残り易く、粒子の分散効果も不十分となる。本発明に用いるシリル化剤は、単官能性であって、それ自体の重合やシリカ粒子間の架橋を

起さない。

【0019】また、通常シリル化処理に用いられるハロゲン化シランやシラザン化合物は、反応時にハロゲン化水素やアンモニアを副生し、これらがゾルの凝集を引き起こす。一方、本発明で用いる上記シリル化剤の反応副生物としては、水または炭素数1~3のアルコールであり、シリカ粒子の凝集などを引き起こす心配はない。しかも本発明においては、これらの副生物は工程内で容易に除去することができる。

10 【0020】シリル化剤として、特にヘキサメチルジシロキサン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシランおよびトリメチルプロポキシシランは、反応性が高く、低価格であり、蒸留操作による除去および回収も容易であるため好ましく使用することができる。これらは、珪酸鉱物の構造決定のためのシリル化剤として用いられていたが、通常反応性が低く、pH1以下の塩酸水溶液などにより加水分解して用いられていた。しかし、弱酸性の反応混合物に含有させることにより、親水性コロイド状シリカ表面に吸着後、反応シラノール基をシリル化し、少量の水を生成することを見出した。反応混合物のpHが4.5を超えると、この反応は著しく遅くなる。また、pH2未満にするにはゾルに多くの酸を添加しなければならず、シリカゾル自体の安定性も損なわれるため好ましくない。ここで、反応混合物中のpHとは、反応混合物と等重量の純水を混合して、ガラス電極法にて測定した値である。

【0021】可視光線波長以下の直径を有するシリカ微粒子の添加量は、アクリルウレタン樹脂の固形分100重量部に対して2~50重量部とすることが望ましく、2重量部より少ないと、その添加効果が得難く、50重量部よりも多いと、塗膜性能は維持されるものの透明性が損なわれる傾向があるので好ましくない。なお、コストアップを避ける観点からは、2~30重量部とすることが望ましい。

【0022】非プロトン性有機溶媒としては、ケトン系、カルボン酸エステル系、アミド系、エーテル系溶媒などが活性プロトンを持たず、極性が高いので好ましい。さらに、非プロトン性有機溶媒は、トルエンやキシレンが活性プロトンを持たないので好ましい。アルコールなどの活性プロトンを持った溶媒では、イソシアネートと反応して硬化が阻害されるので好ましくない。

【0023】非プロトン性有機溶媒のうち、ケトン系溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが用いられ、カルボン酸エステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチルなどが用いられ、アミド系溶媒としては、ジメチルアセトアミドなどが用いられ、エーテル系溶媒としては、ジエチルエーテルなどが用いられる。

【0024】本発明におけるイソシアネートとしては、脂肪族または脂環族イソシアネートが用いられる。そし

て、脂肪族イソシアネートとしては炭素数4〜30のものが、脂環族イソシアネートとしては炭素数8〜30のものが好ましく用いられる。このような脂肪族または脂環族イソシアネートとしては、例えばテトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、イソホロンイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等を挙げることができる。これらのうち、耐候性、工業的入手の容易さからヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。

【0025】本発明で用いられるポリオールは、ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールから選ばれる少なくとも1種である。本発明で用いられるポリエーテルポリオールは、ポリエーテル鎖の両末端に水酸基が結合した構造を有する公知のものであり、ポリエステルポリオールは、ポリエステル鎖の両末端に水酸基が結合した構造を持つ公知のものである。

【0026】本発明のアクリルウレタン塗料の成分であるアクリルポリオールは、従来用いられていたものをそのまま転用することができる。すなわち、加熱装置、攪拌機、モノマー注入装置などを備えたアクリル重合体製造装置を用いて、適当な溶媒の存在下において溶液重合法で製造することができる。

【0027】上記アクリルポリオールの製造に用いられる不飽和単量体の代表例を示せば、次のとおりである。

1. 水酸基含有アクリル系モノマー：2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなど

2. ラジカル重合性不飽和モノマー

(a) アクリル酸またはメタクリル酸のエステル：例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のC1〜18アルキルまたはシクロアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルコキシアルキルエステ

ル；グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートとC3〜18モノカルボン酸化合物（例えば、酢酸、プロピオン酸、オレイン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、p-tert-ブチル安息香酸）との付加物、カージュラE-10とアクリル酸などの不飽和酸との付加物など

(b) ビニル芳香族化合物：例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン、ビニルピリジンなど

(c)  $\alpha$ , 1-エチレン性不飽和カルボン酸：例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸など

(d) グリシジル基含有ビニル系単量体：例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなど

(e) アクリル酸またはメタクリル酸のアミド：例えば、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなど

(f) アルコキシシラン基を有するエチレン性不飽和モノマー：例えば、1-メタクロキシトリメトキシシランなど

(g) その他：アクリロニトリル、メタクロニトリル

【0028】これらのラジカル重合性不飽和単量体は、所望の樹脂物性に応じて適宜選択され、それぞれ単独で用いてもよく、あるいは2種またはそれ以上を組み合わせ使用することもできる。上記水酸基含有アクリル系モノマーとラジカル重合性不飽和モノマーの共重合は、それ自体公知の方法に従い、例えば溶液重合で行うことができる。重合は一般に、上記2種またはそれ以上のモノマー成分を適当な溶媒中で重合触媒の存在下に、通常40〜170℃の温度において4〜10時間反応させることにより行うことができる。

【0029】上記の重合触媒としては、例えばアゾ化合物、パーオキサイド系化合物、ジアゾ化合物、レドックス系などのラジカル重合用の開始剤を使用することができる。かくして得られるアクリルポリオールのガラス転移点(T<sub>g</sub>点)は、本発明の目的に適合するように、30〜100℃の範囲となることが望ましい。T<sub>g</sub>点が100℃を超えるものを用いると、低温特性（特に低温時の耐衝撃性、耐屈曲性、機械強度）が劣化し、また30℃未満のものを用いると耐候性に問題が生じることがある。

【0030】ここで、アクリルポリオールのT<sub>g</sub>点は、各ホモポリマーのT<sub>g</sub>点(℃)より、次式(3)を用いて計算したものである。主なホモポリマーのT<sub>g</sub>点については、Polymer Handbook (2nd Edition) (AWIREY Interscience社刊)に記載されている。

【数1】

$$T_g(^{\circ}\text{C}) = \frac{1}{\frac{W_A}{T_{gA} + 273} + \frac{W_B}{T_{gB} + 273} + \dots} - 273 \quad (3)$$

ここで、 $W_A$ 、 $W_B$ 、・・・は、アクリルポリオール中のモノマーA、B・・・の各ホモポリマーの重量%、 $T_{gA}$ 、 $T_{gB}$ ・・・は、モノマーA、B・・・の各ホモポリマーの $T_g$ 点( $^{\circ}\text{C}$ )である。なお、Polymer Handbookにホモポリマーの $T_g$ 点が与えられていないモノマーを用いた場合のアクリルポリオールの $T_g$ 点は、ディラトメトリー法、示差走査熱量計法などを用いた実測によって得られる。

【0031】本発明で用いられるアクリルポリオールとしては、樹脂基準で水酸基価が10~200mg KOH/gのものである。樹脂基準で水酸基価が10より低いポリオールは、塗膜中の架橋密度が小さく耐溶剤性などに好ましくない影響がある。また、水酸基価が200よりも大きいポリオールを用いると塗膜の伸展性に好ましくない影響を与える。なお、水酸基価は、JIS K-1557の6.4に準じて測定した値である。

【0032】市販のアクリルポリオールとしては、アクリデイクA-801、802(大日本インキ化学工業株式会社製、商品名)、ヒタロイド3008、3083(日立化成株式会社製、商品名)、コータックスLH-601、603(東レ株式会社製、商品名)などがある。

【0033】本発明においては、アクリルポリオール成分(主剤)とイソシアネート成分(硬化剤)とをNCO/OH当量比が0.5~2.0の割合になるように混合して用いられる。上記当量比が0.5より小さいと、塗膜の架橋密度が低く、耐溶剤性、耐水性、耐候性が不良となる。一方、2.0を超えてイソシアネートが過剰になると、塗膜が脆くなり耐候性が低下するばかりでなく、乾燥性において満足しうる結果が得られない場合がある。その際、必要に応じてトリエチルアミン、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、ジラウリル酸ジ-n-ブチルスズなどの硬化促進触媒を加えることができる。

【0034】本発明のアクリルウレタン塗料組成物には、光劣化、酸化劣化防止のため、ヒンダードフェノール系、ベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系などの安定剤を添加することができる。ヒンダードフェノール系安定剤としては、ペンタエリスリチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート、2,2'-チオジエチルビス-[3-(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリス(4-ターシャリブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチル)イソシアヌル酸など、ベンゾトリアゾール系安

定剤としては、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシ-2,6-ジメチル)ベンゾトリアゾールなど、ヒンダードアミン系安定剤としては、ビス(1,2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンなどがある。これらは、単独でも、混合して用いてもよい。特にヒンダードアミンとヒンダードフェノール、またはヒンダードアミンとベンゾトリアゾールの組み合わせが好ましい。安定剤の添加量は、プレポリマーに対して100~20000ppm、好ましくは500~5000ppmである。

【0035】本発明に係わる塗料組成物の樹脂成形体(樹脂製部材)に対する塗布方法としては、刷毛塗り、流し塗り、スプレー塗布、回転塗布、あるいは浸漬塗布などの方法が採用される。これら塗布方法にはそれぞれ一長一短があるので、使用用途によって適宜選択する必要がある。例えば、樹脂成形体の一部のみに塗布したい場合には、刷毛塗りあるいは流し塗りが適しており、成形体の形状が複雑な場合には、スプレー塗布、成形体が平坦で対称的な場合には、回転塗布、成形体の形状がロッドあるいはシート状の場合には、浸漬塗布がそれぞれ適している。

【0036】本発明に係わるアクリルウレタン塗料組成物の樹脂成形体表面への塗布時の膜厚は、2~75 $\mu\text{m}$ が望ましく、2 $\mu\text{m}$ より薄いと、ハードコート層としての効果が十分でなく、75 $\mu\text{m}$ よりも厚いと伸展性が悪くなり部品形状への賦形性が劣化する可能性がある。

【0037】このようなアクリルウレタン塗料組成物による塗装がなされる自動車用樹脂製内装部材の例としては、インストルメントパネル、ドアトリム、コンソールなど、樹脂製外装部材の例としては、ドア、フェンダ、フード(ボンネット)、ルーフ、トランクリッドなどが挙げられる。

【0038】本発明に係わる塗装代替フィルムは、図1に示すように、ハードコート層2、クリア層3、着色層4および基材層5が順次積層された複合フィルムの形態をなし、ハードコート層2は、本発明に係わる上記アクリルウレタン塗料組成物からなるものであって、5~20 $\mu\text{m}$ の厚さとするのが望ましい。クリア層3は、PMMA(ポリメタクリル酸メチル)、AES(アクリロニトリル/エチレン/プロピレン/ジエン共重合体)/スチレン)、AAS(アクリロニトリル/アクリルゴム/スチレン)などの熱可塑性アクリル系樹脂、熱可塑性アクリル系の樹脂とフッ素系樹脂の混合物からなり、

その厚みは50～100 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。また、着色層4は、クリア層3と同様に、PMM A、AES、AASなどの熱可塑性アクリル系の樹脂、熱可塑性アクリル系の樹脂とフッ素系樹脂の混合物からなり、その厚みは150～200 $\mu$ mの範囲であることが望ましい。そして、基材層5は、プロピレン、プロピレン/エチレンブロック共重合体、TPO（ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー）などのポリオレフィン系樹脂、ABS（アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン）とPC（ポリカーボネート）の共重合体、ABSとPBT（ポリブチレンテレフタレート）の共重合体からなり、その厚みは200～300 $\mu$ mの範囲であることが望ましい。

【0039】本発明に係わる塗装代替フィルムは、図2に示すように、ハードコート層2、着色層4および基材層5が順次積層された3層構造とすることもでき、各層の材質や厚みは、上記と基本的に同じである。

【0040】参考までに、ハードコート層2を有する上記塗装代替フィルムを用いた自動車部品などの成形要領を以下に示すが、これはあくまで本発明によるアクリルウレタン塗料組成物を用いた例に過ぎなく、本発明はこれによって何ら制限されるものではない。

【0041】〔塗装代替フィルムの製造〕クリア層および着色層の形成には、離型性フィルムを使用することが好ましい。すなわち、各層を形成する樹脂を有機溶媒に溶解または分散したものを従来周知のリバースロールコート法、コンマコート法などにより離型性フィルムの上に順次重ね塗りして形成することができ、膜厚の薄いものはグラビアコート法を用いることができる。また、クリア層、着色層は、用いる樹脂の種類によっては、押出し成形によっても形成することが可能である。基材層は、従来周知のTダイ押出し法などによりフィルム化すればよい。上記のように離型性フィルム上に形成されたクリア層および着色層からなる塗膜層とフィルム化した基材層とを熱ラミネートにより積層したのち、離型性フィルムを剥離して基材層と着色層とクリア層からなるフィルムが得られる。

【0042】上記により得られた基材層、着色層およびクリア層からなるフィルムのクリア層側表面に、本発明に係わる上記アクリルウレタン塗料組成物をロールコーターによって回転塗布したのち、常温硬化、または加熱硬化させることによりハードコート層を備えた塗装代替フィルムが得られる。このとき、加熱硬化させる場合に加熱温度は、室温異常80℃以下の温度範囲、好ましくは40～70℃の温度範囲が通常選択される。

【0043】〔塗装代替フィルムを用いた自動車部品などの成形〕上記方法によって得られたハードコート層を有する塗装代替フィルムは、熱成形により予備成形されて、成形しようとする部品に対応した形状の3次元成形体とされる。このときの熱成形としては、真空成形、圧

空成形、真空圧空成形などの成形方法が好適であるが、とりわけ真空成形が簡便で好ましい。真空成形においては、例えば上記フィルムを両面から遠赤外線セラミックヒーターを使用して加熱したのち、金型を上下左右に移動させ、当該加熱フィルムの一部を金型に接触させ、フィルムと金型の間にある空気を金型に設けた真空孔を通して真空引きすることにより、当該フィルム面を金型に密着、固定させて賦形し、送風機などによる強制冷却によって冷却して目的の形状にする方法が好ましい。なお、真空成形時のフィルムの伸びを部品全体で均一なものとするために、フィルムを加熱後、真空引きの前に、金型に接触する方向から空気を吹き付けて加熱フィルムを半球状に膨らませながら成形を行う手法もある。

【0044】そして、得られた塗装代替フィルムからなる予備成形体を当該予備成形体の3次元形状と同じ形状、すなわち成形しようとする部品と同じ形状のキャビティを有する射出成形用金型にセットしたのち、金型を閉じ、熔融樹脂を射出・注入する。この場合、金型内に固定された予備成形体が金型からめくれたり、動いたりしないように配慮する必要がある。また、ゲートから射出、注入される樹脂が予備成形体よりキャビティ側に回り込むのを防ぐため、またウェルドによるしわの発生を防ぐためゲートの種類、数、位置、方向、形状にも配慮する必要がある。特にゲートの種類としては、ダイレクトゲート、サブマリンゲートなどが良く、ゲートの数としては部品形状、射出樹脂の流動性なども考慮する必要があるが、1点とすることが望ましい。

【0045】熔融樹脂を射出・注入したのち、冷却されて樹脂が固化した状態で金型を開き、成形品を取り出す。このようにして、本発明に係わる塗装代替フィルムを表面に一体的に装着することによって着色された射出成形部品が得られる。

【0046】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例において得られた塗装代替フィルムについては、下記の試験方法によって評価した。

【0047】〔評価試験方法〕

1. 耐傷付き性  
ハードコート層を備えた塗装代替フィルムの表面を#0000スチールウールを用い、約500gの荷重をかけて10回擦り、傷付き具合を下記の基準で目視判断した。  
○：全く傷がない  
△：僅かに傷がある  
×：傷がある
2. 耐薬品性 (①ガソリン、②ブレーキ液、③ウインドウォッシャー液)  
ハードコート層を備えた塗装代替フィルムの表面を①～

③それぞれの薬品を染み込ませたガーゼで濡れる程度に軽く押さえて2〜3回往復させた後、60℃で24時間放置した。放置後、未使用のガーゼで上記薬品を拭き取り、表面外観の変化を目視により観察し、次の基準で評価した。

○：傷付き、染み、白化などの外観変化がない

△：僅かに傷付き、染み、白化などの外観変化がある

×：傷付き、染み、白化などの外観変化がある

### 3. 賦形性

塗装代替フィルムからなる真空成形品の外観の異常を目視にて観察し、次の判定基準で評価した。

○：表面に割れ、剥離が見られず、全く異常が認められない

△：僅かに表面の割れ、剥離が認められる

×：表面に割れ、剥離が認められる

### 4. 外観

塗装代替フィルムからなる真空成形品の外観の異常を目視にて観察し、次の判定基準で評価した。

○：白化、表面光沢の消失が見られず、全く異常が認められない

△：僅かに白化、表面光沢の消失が認められる

×：白化、表面光沢の消失、塗膜面の平滑性の低下が認められる

【0048】（実施例1）温度計、冷却器、攪拌器を備えた2Lのフラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）889.4gと、ポリカプロラクトンポリオール「ブラクセル308」（ダイセル化学工業（株）製、商品名、数平均分子量：850、水酸基価：195mg KOH/g）200gとを仕込み、攪拌下100℃で1時間反応させた。

【0049】得られた反応液を160℃、0.2mmHgで薄膜蒸留し、未反応のHMDIを除去した。缶底液として、NCO濃度9.2%、25℃における粘度4900cP、ガスクロマトグラフィーにより分析した遊離HMDIモノマーが0.1重量%以下の透明淡黄色のポリイソシアネートプレポリマー309.8gを得た。

【0050】上記のように合成したブラクセル系プレポリマー10.2重量部、アクリレックA-801（大日本インキ化学工業（株）製アクリルポリオール、水酸基価：50mg KOH/g、Tg点：70℃）25.0重量部、疎水性シリカ微粒子EAC-ST（日産化学（株）製、固形分：30.5%、粒径：10〜20nm、水酸基の疎水基への置換率：20%、分散溶媒：酢酸エチル）23.1重量部、希釈溶媒（酢酸エチル：酢酸ブチル：トルエン：キシレン＝20：30：30：20）40.5重量部を混合し、本発明に係わるアクリルウレタン塗料組成物を得た（イソシアネートNCO/ポリオールOH当量比＝1.0）。

【0051】得られたアクリルウレタン塗料組成物を市販の塗装代替フィルム（アプロイ：三菱MKV（株）

製、商品名）上に、膜厚15μmにロールコーター塗装した後、70℃の温度で30分乾燥することによって、上記塗料組成物からなるハードコート層を備えた塗装代替フィルムを得た。そして、当該塗装代替フィルムの真空成形可能温度範囲を評価したうえで、150℃にて真空成形を実施し、図3に示す形状の予備成形品を作製した。なお、予備成形品のおおよその大きさは、長手方向寸法150mm、短手方向寸法70mm、厚み方向寸法8mmである。

【0052】上記予備成形品を射出成形用金型のキャビティ面に装着し、固定した後、型締めし、ABS/PBT樹脂を射出・注入して、射出成形品を得た。そして、当該成形品の最表面を覆い、ハードコート層を有する塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を上記試験方法によって評価し、その結果を表1に示した。

【0053】（実施例2）温度計、冷却器、攪拌器を備えた上記フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）631.1gと、2種類のポリカプロラクトンポリオール「ブラクセル305」（ダイセル化学工業（株）製、商品名、数平均分子量：550、水酸基価：305mg KOH/g）と「ブラクセル205」（ダイセル化学工業（株）製、商品名、数平均分子量：550、水酸基価：205mg KOH/g）との等重量混合物110.0gとを仕込み、攪拌下100℃で1時間反応させた。

【0054】このようにして得られた反応液を160℃、0.2mmHgで薄膜蒸留し、未反応のHMDIを除去し、缶底液として、NCO濃度10.1%、25℃における粘度2800cP、ガスクロマトグラフィーにより分析した遊離HMDIモノマーが0.1重量%以下の透明淡黄色のポリイソシアネートプレポリマー185.4gを得た。

【0055】上記のように合成したブラクセル系プレポリマー9.3重量部、アクリレックA-801（大日本インキ化学工業（株）製アクリルポリオール、水酸基価：50mg KOH/g、Tg点：70℃）25.0重量部、疎水性シリカ微粒子EAC-ST（日産化学（株）製、固形分：30.5%、平均粒径：12nm、水酸基の疎水基への置換率：20%、分散溶媒：酢酸エチル）22.5重量部、希釈溶媒（酢酸エチル：酢酸ブチル：トルエン：キシレン＝20：30：30：20）38.4重量部を混合し、本発明に係わるアクリルウレタン塗料組成物を得た（イソシアネートNCO/ポリオールOH当量比＝1.0）。この塗料組成物には濁りや沈殿はなく、アクリルポリオールとの相溶性は良好であった。

【0056】得られたアクリルウレタン塗料組成物を上記実施例1と同様の手順によって、同様の部品の射出成形を行い、成形品表面に位置するハードコート層を備え



た塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0057】（実施例 3）疎水性シリカ微粒子 EAC-ST（日産化学（株）製、固形分：30.5%、粒径：10~20nm、水酸基の疎水基への置換率：20%、分散溶媒：酢酸エチル）の添加量を 11.5 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面における塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0058】（実施例 4）前記疎水性シリカ微粒子 EAC-ST の添加量を 34.6 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面における塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0059】（実施例 5）疎水性シリカ微粒子として、DMAC-ST（日産化学（株）製、固形分：20.5%、粒径：10~20nm、水酸基の疎水基への置換率：20%、分散溶媒：ジメチルアセトアミド）を用い、その添加量を 34.3 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0060】（実施例 6）疎水性シリカ微粒子として、MEK-ST（日産化学（株）製、固形分：30.5%、粒径：10~20nm、水酸基の疎水基への置換率：20%、分散溶媒：メチルエチルケトン）を用い、その添加量を 23.1 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0061】（実施例 7）疎水性シリカ微粒子として、MIBK-ST（日産化学（株）製、固形分：30.5%、粒径：10~20nm、水酸基の疎水基への置換率：20%、分散溶媒：メチルイソブチルケトン）を用い、その添加量を 23.1 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0062】（比較例 1）市販の塗装代替フィルム（アプロイ：三菱 MKV（株）製、商品名）の真空成形可能温度範囲を評価したうえで、150℃にて真空成形を実施し、図 3 に示した形状を有し、ハードコート層のない予備成形品を作製した。そして、この予備成形品を用いて、実施例 1 と同様の射出成形を行い、成形品表面の塗

装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0063】（比較例 2）シリカ微粒子を添加していない塗料組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0064】（比較例 3）シリカ微粒子として親水性の MA-ST（日産化学（株）製、固形分：30.5%、粒径：10~20nm、水酸基の疎水基への置換率：約 0%、分散溶媒：メタノール）を用い、その添加量を 23.1 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0065】（比較例 4）シリカ微粒子として親水性の IPA-ST（日産化学（株）製、固形分：30.5%、粒径：10~20nm、水酸基の疎水基への置換率：約 0%、分散溶媒：イソプロパノール）を用い、その添加量を 23.1 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0066】（比較例 5）シリカ微粒子として親水性の EG-ST-ZL（日産化学（株）製、固形分：20.5%、粒径：10~20nm、水酸基の疎水基への置換率：約 0%、分散溶媒：エチレングリコール）を用い、その添加量を 34.3 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0067】（比較例 6）シリカ微粒子として親水性の NPC-ST（日産化学（株）製、固形分：20.5%、粒径：10~20nm、水酸基の疎水基への置換率：約 0%、分散溶媒：エチレングリコールモノn-プロピルエーテル）を用い、その添加量を 34.3 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0068】（比較例 7）疎水性シリカ微粒子として XBA-ST（日産化学（株）製、固形分：30.5%、粒径：10~20nm、水酸基の疎水基への置換率：20%、分散溶媒：キシレン・n-ブタノール）を用い、その添加量を 23.1 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦

形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0069】(比較例 8) シリカ微粒子として、水酸基の疎水化率(疎水基への置換率)が 5%のもの(日産化学(株)製、固形分: 30.5%、粒径: 10~20 nm、分散溶媒: 酢酸エチル、分散不良で沈殿が認められた)を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0070】(比較例 9) 疎水性シリカ微粒子として、平均粒径が 3 nm のもの(日産化学(株)製、固形分: 30.5%、水酸基の疎水基への置換率: 20%、分散溶媒: 酢酸エチル)を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0071】(比較例 10) 疎水性シリカ微粒子として、平均粒径が 350 nm のもの(日産化学(株)製、固形分: 30.5%、水酸基の疎水基への置換率: 20%、分散溶媒: 酢酸エチル)を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0072】(比較例 11) 疎水性シリカ微粒子として、MEK-ST(日産化学(株)製、固形分: 30.5%、粒径: 10~20 nm、水酸基の疎水基への置換率: 20%、分散溶媒: メチルエチルケトン)を用い、その添加量を 1.2 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形

性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0073】(比較例 12) 疎水性シリカ微粒子として、MEK-ST(日産化学(株)製、固形分: 30.5%、粒径: 10~20 nm、水酸基の疎水基への置換率: 20%、分散溶媒: メチルエチルケトン)を用い、その添加量を 80.8 重量部としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0074】(比較例 13) 実施例 1 において合成したブラクセル系プレポリマー 4.1 重量部、アクリデイク A-801(大日本インキ化学工業(株)製アクリルポリオール、水酸基価: 50 mg KOH/g、Tg 点: 70℃) 25.0 重量部(イソシアネート NCO/ポリオール OH 当量比=0.4)を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0075】(比較例 14) 実施例 1 において合成したブラクセル系プレポリマー 22.5 重量部、アクリデイク A-801(大日本インキ化学工業(株)製アクリルポリオール、水酸基価: 50 mg KOH/g、Tg 点: 70℃) 25.0 重量部(イソシアネート NCO/ポリオール OH 当量比=2.2)を用いたこと以外は実施例 1 と同様の方法により射出成形を行い、成形品表面の塗装代替フィルムの耐傷付き性、耐薬品性、真空成形品の賦形性および外観を同様に評価した。その結果を表 1 に併せて示す。

【0076】

【表 1】

区 分	塗装代替フィルムの耐傷付き性	塗装代替フィルムの耐薬品性			真空成形品の賦形性	成形品の外 観
		ガソリン	ブレーキ液	ウインドウウォッシャー液		
実施例 1	○	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○
実施例 5	○	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○	○
比較例 1	×	△	△	×	○	○
比較例 2	×	○	○	△	○	○
比較例 3	×	△	△	×	△	△
比較例 4	×	△	△	×	△	△
比較例 5	×	△	△	×	△	△
比較例 6	×	△	△	×	△	△
比較例 7	×	△	△	×	△	△
比較例 8	×	△	△	×	×	×
比較例 9	×	△	△	×	×	×
比較例 10	○	○	○	○	○	×
比較例 11	×	○	○	△	○	○
比較例 12	○	○	○	○	△	×
比較例 13	△	△	△	×	○	○
比較例 14	○	○	○	○	×	×

【0077】次に、自動車用樹脂製内外装部材の成形例を示す。

【0078】（実施例8）実施例1において調整したアクリルウレタン塗料組成物を市販の塗装代替フィルム（アプロイ：三菱MKV（株）製、商品名）に硬化後の膜厚が15 $\mu$ mとなるようにロールコーター塗装し、70℃の温度で30分乾燥し、市販フィルムの上に硬化塗膜を形成した。これを150℃でリヤフェンダー形状に真空成形して予備成形品とし、この予備成形品を射出成形用金型のキャビティ面に装着、固定した後、型締めし、ABS/PBT樹脂を射出、注入してリヤフェンダーを得た。

【0079】得られた真空成形品（予備成形品）には、塗膜表面の割れや剥離も認められず、良好な賦形性を示

した。また、最終製品（リヤフェンダー）である射出成形品の外観についても、白化や表面光沢の消失もなく、全く異常が認められなかった。

【0080】（実施例9）実施例1において調整したアクリルウレタン塗料組成物を市販の塗装代替フィルム（アプロイ：三菱MKV（株）製、商品名）に硬化後の膜厚が15 $\mu$ mとなるようにロールコーター塗装し、70℃の温度で30分乾燥し、同様に硬化塗膜を形成した。これを150℃でインストルメントパネル形状に真空成形して予備成形を行い、この予備成形品を射出成形用金型のキャビティ面に装着、固定した後、型締めし、ABS/PBT樹脂を射出、注入してインストルメントパネル形状の射出成形品を得た。

【0081】得られた予備成形品には、塗膜表面の割れ

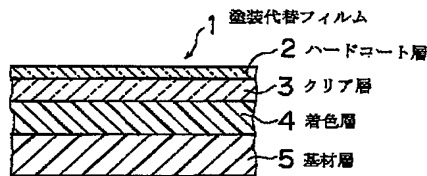
や剥離も認められず、アクリルウレタン塗料組成物からなるハードコート層を備えた塗装代替フィルムが良好な賦形性を備えていることが確認された。また、射出成形品（インストルメントパネル）の外観についても、白化や表面光沢の消失もなく、全く異常が認められなかった。

# 【0082】

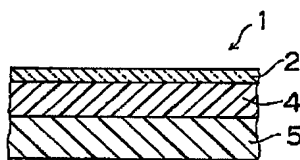
【発明の効果】以上説明したように、本発明に係わるアクリルウレタン塗料組成物は、非プロトン性有機溶媒と、アクリルポリオールと、2官能以上のイソシアネート基を有するプレポリマーからなり、さらに、可視光線波長よりも小さい径を有し、水酸基の疎水化率が所定値以上の疎水性シリカ微粒子を含むものであるから、良好な塗膜性能と透明性を得ることができ、例えば樹脂製部材の表面に、賦形性、耐薬品性、耐擦傷性を高度に兼ね\*

10

【図1】



【図2】



\* 備えたハードコート層を形成することができるという極めて優れた効果をもたらすものである。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる塗装代替フィルムの構造例を示す断面図である。

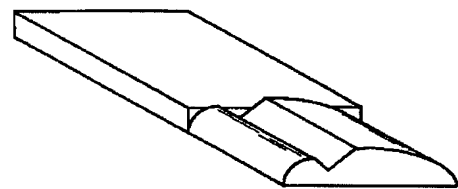
【図2】本発明に係わる塗装代替フィルムの他の構造例を示す断面図である。

【図3】本発明の実施例に用いた射出成形用予備成形品の形状を示す斜視図である。

# 【符号の説明】

- 1 塗装代替フィルム
- 2 ハードコート層
- 3 クリア層
- 4 着色層
- 5 基材層

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 半田 浩一  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内  
(72)発明者 沼尾 康弘  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA20A AA20H AK25A AK51A  
AR00B AR00C AT00D BA03  
BA04 BA07 BA10A BA10D  
CC00A DE01A DE01H GB33  
HB00C JA20A JA20H JB01  
JB06A JB06H JK12A JK14  
JL09 JL10C JN01 JN01B  
YY00A YY00H  
4J038 DG191 DG271 HA446 JA05  
JA26 JA33 JA53 JB13 KA06  
KA08 KA20 MA07 MA10 MA13  
NA01 NA03 NA04 NA11 NA12  
PB03 PB07 PC08